

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-003167

(43)Date of publication of application : 06.01.1998

(51)Int.Cl.

G03F 7/038

C08L 53/00

G03F 7/033

H01L 21/027

(21)Application number : 08-175680

(71)Applicant : UENO KAGAKU KOGYO KK

(22)Date of filing : 14.06.1996

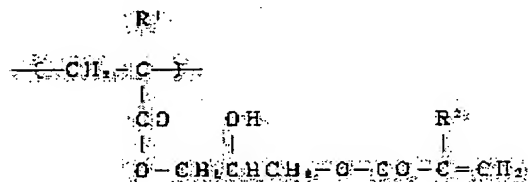
(72)Inventor : TANIGUCHI SHOJI  
KITATANI MASATOSHI

## (54) WATER-SOLUBLE PHOTSENSITIVE COMPOSITION

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enable development with water, to use no bichromate, to enhance photosensitive, corrosion resistance, resolution, and strippability by incorporating a block copolymer obtained by adding specified structural units to a poly vinyl alcohol component and a photosensitive agent.

SOLUTION: This photosensitive composition contains a photo-sensitive agent and a block copolymer comprising polyvinyl alcohol component and structural units represented by the formula in which each of R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> is, independently, H atom or methyl group. The block copolymer to be used is formed by adding (meth)acrylic structural units to the terminal of the polyvinyl alcohol main chain. The block copolymer is formed also by radically polymerizing (meth)acrylic and in the presence of a polyvinyl alcohol having mercapto groups and adding glycidyl (meth)acrylate.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

12.05.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3620155

[Date of registration]

26.11.2004

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-3167

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月6日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/038	5 0 1		G 0 3 F 7/038	5 0 1
C 0 8 L 53/00	L L W		C 0 8 L 53/00	L L W
G 0 3 F 7/033			G 0 3 F 7/033	
H 0 1 L 21/027			H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平8-175680

(22) 出願日 平成8年(1996) 6月14日

(71) 出願人 390030890

上野化学工業株式会社

大阪府枚方市招提田近3丁目3番地の2

(72) 発明者 谷口 昇次

大阪府枚方市招提田近3丁目3番地の2

上野化学工業株式会社内

(72) 発明者 北谷 雅俊

大阪府枚方市招提田近3丁目3番地の2

上野化学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 森岡 博

(54) 【発明の名称】 水溶性感光性組成物

(57) 【要約】

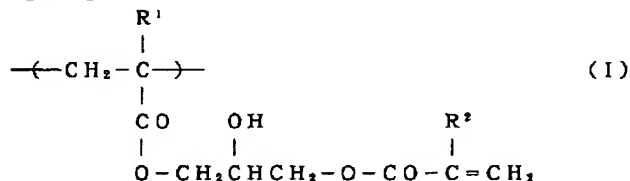
【課題】 水を用いて現像が可能であり、重クロム酸塩を含まず、感光性に優れ、かつ解像度が高く、耐蝕性に優れたレジスト、あるいは剥離時に容易に剥離することができる水溶性感光性組成物を得る。

【解決手段】 ビニルアルコール系重合体成分に(メタ)アクリル酸グリシジルを付加した(メタ)アクリル酸構造単位を導入する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ビニルアルコール系重合体成分、及び下式(Ⅰ)

【化 1】



(式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は各々別個に水素又はメチル基を示す)で表される構造単位を含むブロック共重合体、並びに感光剤を配合してなる水溶性感光性組成物。

【請求項 2】 水溶液の形態を有する請求項 1 の水溶性感光性組成物。

【請求項 3】 フィルムの形態をなす請求項 1 の水溶性感光性組成物。

【請求項 4】 末端メルカプト基を有するビニルアルコール系重合体の存在下にアクリル酸及び／又はメタアクリル酸をラジカル重合し、次いでアクリル酸グリシジル及び／又はメタアクリル酸グリシジルを付加してなるブロック共重合の製造法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する分野】本発明はエレクトロニクス製品等のフォトレジストに使用される水溶性感光性組成物に関する。さらに詳しくは、本発明は水を用いて現像が可能で、かつ重クロム酸塩を含まない水溶性感光性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体 I C や L S I などの集積回路は集積度が一層高くなり、より微細な加工が必要とされている。これに伴いその金属部品にも一段と微細な加工が要求されている。これら通称フォトファブ리케이션にはカラー TV 用シャドウマスク、撮像管用カラーフィルター等の電子管用部品、カラー液晶用フィルター等の表示デバイス部品、CCD 用カラーフィルター、リードフレーム、フォトマスクなどの半導体部品、その他コンピューター関連部品、家電、カメラ部品等があり、その用途は広い。

【0003】これらの加工には機械加工法と化学加工法がある。化学加工法は必要金属に感光性レジストを塗布し、これにキセノン灯、および高圧水銀灯によりフォトマスクを通して画像を焼き付ける。ついで、レジストの未露光部を溶出して金属の肌を露出させ、エッチング液にて蝕刻を行い加工するもので、機械加工よりも精度は格段に高い。

【0004】このような加工に用いられる感光性レジストとしては、有機溶剤可溶型と水可溶型がある。前者は環化ゴム系、ノボラック系、桂皮酸系等があるが、有機

溶剤を用いるため労働環境および地球環境に好ましくない。他方後者の水溶性タイプには PVA、カゼイン、フィッシュグリー系があるが、感光剤として重クロム酸塩を用いるため六価クロムの廃液処理に多大の経費と労力を必要とする。また、重クロム酸塩を用いるためにコロイドが酸化を受け、感光液の解像性および保存性は悪い。この点からも重クロム酸塩を用いず、水溶性タイプで解像度が高く、しかも高感度で、耐蝕性に優れたレジストが求められている。

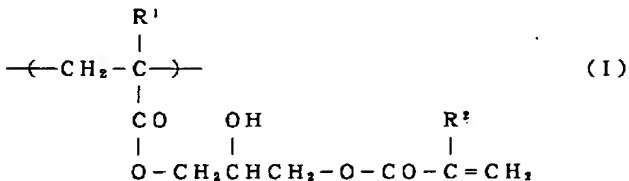
【0005】

【発明の目的及び概要】本発明の目的は、水を用いて現像が可能であり、重クロム酸塩を含まず、感光性に優れ、かつ解像度が高く、耐蝕性に優れたレジスト、あるいは剥離時に容易に剥離することができる水溶性感光性組成物を提供することにある。

【0006】本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意検討した結果、ビニルアルコール系重合体成分に、(メタ)アクリル酸グリシジル付加物構造単位を導入することにより、これらの課題を解決し得るとの知見を得て本発明を完成するに至った。

【0007】本発明は、ビニルアルコール系重合体成分、及び下式(Ⅰ)

【化 2】



(式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は各々別個に水素又はメチル基を示す)で表される構造単位を含むブロック共重合体、並びにこれに感光剤を配合してなる水溶性感光性樹脂組成物を提供するものである。また、この発明は、水溶液の形態、あるいはフィルムの形態をした上記水溶性感光性組成物を提供するものである。

【0008】本発明にて用いられるブロック共重合体は、ビニルアルコール系重合体成分の主鎖末端に前記式(Ⅰ)で表される(メタ)アクリル酸系構造単位が付加されたものである。ここで付加される構造単位としては式(Ⅰ)のほか、下式(Ⅱ)で表される構造単位が含まれていてもよい。

【0009】

【化 3】



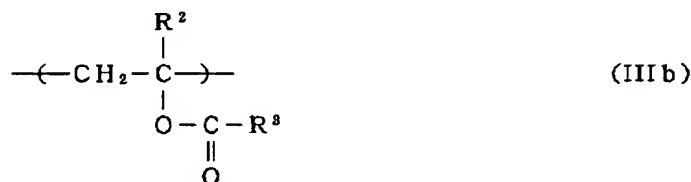
(式中、R<sup>1</sup>は前記に同じ)

なお、前記 PVA 系重合体は下式(Ⅲa)、(Ⅲb)

【化 4】



【化5】



(式中、 $\text{R}^2$ は水素又は炭素数1～6のアルキル基、 $\text{R}^3$ は水素又は炭素数1～20のアルキル基を意味する)で表される構造単位を含み、主鎖の末端に—S—を有する。

【0010】したがって、本発明はメルカプト基を有するビニルアルコール系重合体の存在下に、(メタ)アクリル酸をラジカル重合し、次いで(メタ)アクリル酸グリシジルを付加してなるブロック共重合及び感光剤を配合した水溶性感光性組成物を提供するものである。

【0011】

【発明の詳細な開示】以下に本発明をさらに詳しく説明する。

【0012】本発明の水溶性感光性組成物の第1の成分であるブロック共重合体は、少なくともビニルアルコール系重合体(以下、PVA系重合体という)成分および前記式(1)で表される(メタ)アクリル酸グリシジル付加物構造単位を含有する。かかるブロック共重合体は種々の方法により製造することができるが、代表的には末端にチオール酸エステル基を有するビニルエステル系重合体をけん化することにより得られる、末端メルカプト基を有するPVA系重合体(以下、PVA-SHという)の存在下、アクリル酸及び/又はメタアクリル酸(以下、(メタ)アクリル酸と表記する)をラジカル重合し、次いで(メタ)アクリル酸グリシジルを反応して製造する方法が最も好ましい。このようにPVA-SHは特公平6-74304号公報に記載されており、M-ポリマー((株)クラレ製))の商品名で入手することができる。

【0013】(末端メルカプト基を有するPVA系重合体：PVA-SH)本発明で用いられるPVA-SHは、チオール酸の存在下にビニルエステル類単量体を主体とするビニル系単量体を重合して得たビニルエステル系重合体を常法によりけん化して得られる。

【0014】かかるチオール酸としては—COSH基を有する有機チオール酸が用いられる。例えば、チオール酢酸、チオールプロピオン酸、チオール酪酸、チオール吉草酸等が挙げられるが、中でもチオール酢酸が分解性もよく最も好ましい。

【0015】またビニルエステル類単量体はラジカル重

合可能なものであればよい。例えば、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バレリン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ウラリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、ピバリン酸ビニルおよびパーサテイク酸ビニル等が挙げられるが、PVA系重合体を得る目的から特に酢酸ビニルが好ましい。

【0016】PVA-SHは、本発明の趣旨を損なわない範囲で、上記ビニルエステルと共重合可能な単量体を共存させ、共重合することも可能である。このような単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン等のオレフィン類、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸i-プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸i-ブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクタデシル等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸i-プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸i-ブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸オクタデシル等のメタクリル酸エステル類、メチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、i-プロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、i-ブチルビニルエーテル、t-ブチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、ステアリルビニルエーテル等のビニルエーテル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン等のハロゲン化ビニル類、酢酸アリル、塩化アリル等のアリル化合物、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸または無水イタコン酸等のカルボキシル基含有化合物およびそのエステル、エチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等のスルホン酸基含有化合物、ビニルトリメトキシシラン等のビニルシリル化合物、酢酸イソプロペニル、トリメチル-(3-アクリルアミド-3-ジメチルプロピル)-ア

ンモニウムクロライド、3-アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、3-メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、N-(3-アリルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)ジメチルアミンの4級アンモニウム塩、N-(4-アリルオキシ-3-ヒドロキシブチル)ジエチルアミンの4級アンモニウム塩さらにはアクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド等の4級アンモニウム塩等が挙げられる。上記単量体の使用量は前記ビニルエステル類単量体に対して5モル%以下が好ましい。

【0017】チオール酸の存在下に酢酸ビニルなどのビニルエステル類を主体とするビニル系モノマーの重合を行うには、ラジカル重合開始剤を使用して、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法などいずれの方法を採用してもよい。これらのうちメタノールを溶媒とする溶液重合法が工業的には最も有利である。

【0018】重合中に存在させるチオール酸の重合系への添加量、添加方法については特に制限はなく、目的とするビニルエステル系重合体の物性値によって適宜選択してよい。重合方法としては、バッチ式、半連続式、連続式などの公知の方法が採用できる。

【0019】ラジカル重合開始剤としては、例えば2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、過酸化ベンゾイル、過酸化カーボネートなどの公知のラジカル重合開始剤がいずれも使用できる。また放射線、電子線などを用いてもよい。

【0020】重合温度は目的とする変性PVAの物性により決定されるが、通常10～90℃の範囲から選ばれる。その時に使用される開始剤は重合温度に応じて適宜選択される。所定時間重合した後、未重合のビニルエステル類を公知の方法で除去することにより、末端にチオール酸エステル基を有するビニルエステル系重合体を得られる。

【0021】このようにして得られたビニルエステル系重合体は、常法によりけん化することができ、通常アルコール、とりわけメタノール中でけん化するのが好ましい。アルコールは無水物のみならず少量の含水系のものも目的に応じて用いられ、また酢酸メチル、酢酸エチルなどの有機溶媒を必要に応じて併用してもよい。けん化温度は通常10～90℃の範囲から選ばれる。けん化触媒としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメチラート、カリウムメチラートなどのアルカリ性触媒が好ましく、該触媒の使用量はけん化度の大小および水分量などにより適宜決められるが、ビニルエステル単位に対し、モル比で0.001以上、好ま

しくは0.002以上用いる。アルカリ量が多くなりすぎると残存アルカリをポリマー中より除去することが困難となり、ポリマーが着色するなど好ましくなく、モル比で0.2以下にするのが好ましい。なお、ビニルエステル系重合体中にカルボキシル基やそのエステル基などのアルカリ触媒と反応し、アルカリを消費する成分が含まれている場合、その消費量分を加えた量のアルカリ触媒を使用する。

【0022】上記のけん化反応により、ビニルエステル系重合体の末端チオール酸エステルおよび主鎖のビニルエステル結合が共にけん化され、ポリマー末端はメルカプト基に、主鎖はビニルアルコールになる。主鎖のビニルエステル単位のけん化度は使用目的に応じて適宜選択してよい。けん化反応後析出した重合体は、例えばメタノールなどで洗浄するなどの公知の方法で精製し、残存アルカリ、酢酸のアルカリ金属塩などの不純物を除去して乾燥することにより通常白色粉末として得ることができる。

【0023】このようにして得られたPVA-SHの粘度平均重合度(以下、重合度という)は50～8000であり、100～6000が好ましく、100～5000がより好ましい。PVA-SHの重合度は、JISK6726に準じ、再けん化後精製した該重合体について、水中、30℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ から次式により求めた粘度重合度(P)で表したものである。 $P = ([\eta] \times 10^3 / 8.29) (1/0.62)$

重合度が50未満の場合には、フォトレジストの強度が不足し、一方、重合度が8000を越えると、末端へのメルカプト基導入効率が低下し本発明の目的とするブロック共重合体を得られない。本発明にて用いられるPVA-SHのけん化度は、変性基の種類によっても異なり一概にいえないが、水溶性およびフォトレジストの強度および基板との密着性発現の点からは50～99.99モル%であることが好ましく、60～99.7モル%がより好ましく、70～99.5モル%がさらに好ましい。

【0024】(ブロック共重合体の製法)本発明組成物に用いられるブロック共重合体を製造するには、前記PVA-SHなどのPVA系重合体の存在下に、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸、無水マレイン酸などのビニル系カルボン酸、これらの塩及びエステルの少なくとも1種をラジカル重合する。これらのうち特にアクリル酸、メタクリル酸が好ましい。これらビニル系カルボン酸類の使用量は、PVA系重合体100重量部に対して、10～100重量部、好ましくは30～70重量部である。(メタ)アクリル酸の使用量がこれより少ないとグリシジル(メタ)アクリレートの付加量が少なく画像形成ができない。一方、これより多いとグリシジル(メタ)アクリレートの反応物によるタックが発生し好ましくない。

【0025】重合は従来公知の方法、例えば塊状重合、溶液重合、懸濁重合および乳化重合などのより行うことができるが、PVA系重合体を溶解し得る溶剤、たとえば水やジメチルスルホキシドを主体とする溶媒中で重合するのが好ましい。また重合プロセスとしてはバッチ式、半連続式、連続式などの公知の方法をいずれも採用することができる。

【0026】ラジカル重合反応は、通常のラジカル重合開始剤、例えば2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、過酸化ベンゾイル、ジイソプロピルパーオキシカーボネイト、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の公知のラジカル重合開始剤の中から各重合系に適したものを使用してよい。例えば水系での重合の場合、PVA末端のメルカプト基と臭素酸カリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素、クメンハイドロパーオキシド等の酸化剤によるレッドックス開始も可能である。これら開始剤中でも臭素酸カリウム、クメンハイドロパーオキシドは、通常の重合条件下、単独ではラジカルを発生せず、PVA末端のメルカプト基とのレッドックス反応によってのみ分解し、ラジカルを発生することから、PVA系重合体とのブロック共重合体を有効に生成し、その結果フォトレジストの水溶性が大きく向上し特に好ましい。また、重合開始時に臭素酸カリウムあるいはクメンハイドロパーオキシドを用いた後、他の重合開始剤あるいは酸化剤、好ましくは過酸化水素を追加添加してもよい。

【0027】これら重合開始剤の使用量は、PVA系重合体100重量部に対して、0.5～5重量部、好ましくは1～3重量部である。開始剤の使用量がこれより少ないと重合が円滑に進行せず、これより多くても効果はない。

【0028】PVA系重合体の存在下にラジカル重合を行うに際し、重合系が酸性であるのが好ましい。これは塩基性下においてメルカプト基が、モノマーの二重結合へイオンの付加、消失する速度が大きくなり、重合効率が著しく低下するためであり、水系の重合であれば、すべての操作をpH6以下、好ましくはpH5以下で実施することが好ましい。

【0029】アクリル酸、メタクリル酸などビニル系カルボン酸を前記PVA系重合体の存在下に重合するにあたっては、本発明の効果を損なわない範囲で、アクリル酸、メタクリル酸などと共重合可能な単量体を共存あるいは後添加し、共重合あるいはブロック重合してもよい。このような単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン、イソブテン等のオレフィン酸、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン等のハロゲン化オレフィン類、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、パーサチック酸ビニル、ピバリン酸ビニル等のビニルエステル類、アクリル酸メチル、アク

リル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸i-ブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクタデシル等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸i-ブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸オクタデシル等のメタクリル酸エステル類、アクリルアミド、メタクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸およびそのナトリウム塩のアクリルアミド系単量体類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル類、酢酸アリル、塩化アリル等のアリル化合物、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸または無水イタコン酸等のカルボキシル基含有化合物およびそのエステル、エチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等のスルホン酸基含有化合物、ビニルトリメトキシシラン等のビニルシリル化合物、酢酸イソプロペニル、トリメチル-(3-アクリルアミド-3-ジメチルプロピル)-アンモニウムクロライド、3-アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、3-メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、N-(3-アリルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)ジメチルアミンの4級アンモニウム塩、N-(4-アリルオキシ-3-ヒドロキシブチル)ジエチルアミンの4級アンモニウム塩さらにはアクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド等の4級アンモニウム塩、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、P-メチルスチレンスルホン酸およびそのナトリウム、カリウム塩等のスチレン系単量体類その他N-ビニルピロリドン等が挙げられる。これら共重合可能な単量体の量は、ビニル系カルボン酸100重量部に対して100重量部以下が好ましく、80重量部以下がより好ましい。

【0030】(グリシジル(メタ)アクリレート付加)  
本発明にて用いるブロック共重合体は、このようにしてアクリル酸および/またはメタクリル酸などを含むPVA系ブロック共重合体を得た後、触媒の存在下、これにグリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート等のグリシジルエステルを付加する。かかる反応におけるグリシジルエステルの使用量は、前記の付加重合された

アクリル酸、メタクリル酸の1モルに対して0.6~1.5モル、好ましくは0.8~1.2モルである。グリシジルエステルの使用量がこれより少ないと得られるレジスト膜の光架橋性能が低く感度が悪い。

【0031】グリシジルエステルの付加反応に用いる触媒としては、トリエチルペンジアンモニウムクロライド、トリフェニルペンゾニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムクロライド、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン等の公知の触媒が挙げられる。付加反応の条件は反応に用いる化合物および触媒等の種類により異なるが、反応温度は50~100℃、反応時間は0.1~24時間が好ましい。触媒の使用量はPVA系ブロック共重合体100重量部に対して0.01~1重量部、好ましくは0.1~0.5重量部である。

【0032】したがって、前記のブロック共重合体中のPVA系重合体成分(A)と上記の式(1)で表される(メタ)アクリル酸グリシジル付加物構造体単位を含有する重合体成分(B)との重量比率は、 $0.2 \leq \text{成分(A)} / \text{成分(B)} \leq 2$ であるのが好ましく、さらに好ましくは $0.3 \leq \text{成分(A)} / \text{成分(B)} \leq 1$ であり、最も好ましくは $0.5 \leq \text{成分(A)} / \text{成分(B)} \leq 0.9$ である。前記の比率が0.2より小さいとこれから得られるレジスト膜にタック性が大きくなる。一方、上記の範囲より大きいと所望の感光性が得られない。

【0033】本発明の感光性組成物には、前記グリシジルエステルが付加したブロック共重合体に加えて、さらに通常のポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ゼラチン、フィッシュグリュウ等を併用してもよい。

【0034】(感光剤) 本発明組成物の第2の必須成分である感光剤としては、前記PVA系ブロック共重合体と共に使用した場合、光照射により感光性組成物を水に対し不溶化することのできる化合物を用いることができる。

【0035】このような感光剤としては、ベンゾインのアルキルエーテル類、例えばベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、 $\alpha$ -メチルベンゾイン、ベンゾフェノン、ベンゾフェノンメチルエーテル、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルベンゾフェノン、アントラキノン、1-クロルアントラキン、2-メチルアントラキン、2-エチルアントラキノン、 $\omega$ -ブロムアセトフェノン、2, 4-ジメチルチオキサントン、ジエチルチオキサントン、p-tert-ブチルトリクロロアセトフェノン、 $\alpha$ -ブロムイソブチロフェノン、1, 4-ナフトキノン等の光重合開始剤が挙げられる。かかる光重合開始剤の感光性組成物における配合量は、全固形分中0.01~5重量%、好ましくは0.05~2重量%である。含有量が全固形分中0.01重量%未満であると光硬化性に乏しく、一方、5重量%を越えるとコーティン

グ時に結晶の析出が見られ所望の水溶性感光性組成物が得られない。

【0036】(その他の単量体) 本発明の組成物には、前記のブロック共重合体に加えてさらに光重合開始剤の存在下で光重合するつぎの単量体を加えてもよい。このような単量体としては、1~2個以上の水酸基を有する低級アルカノールのアクリル酸またはメタクリル酸のエステル、あるいは一方の側がエーテル化またはエステル化されたポリエチレングリコールのアクリル酸またはメタクリル酸のエステル、あるいは分子内に少なくとも1個の遊離水酸基を有し、かつ光重合可能な二重結合を有するアクリルアミドまたはメタクリルアミドの誘導体、例えばエチレングリコール(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヘキサジオール(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、 $\beta$ -オキシプロピル(メタ)アクリレート、N- $\beta$ -オキシエチル(メタ)アクリルアミド、N-オキシメチル(メタ)アクリルアミド、N, N'-ビス( $\beta$ -オキシエチル)(メタ)アクリルアミド、N- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジメチル- $\beta$ -オキシエチル(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。

【0037】また前記単量体の一部を、本発明の効果を損なわない範囲内で、従来かかる分野に公知の光重合性単量体、例えばアクリルアミド、メタクリルアミド、m-キシレンビスアクリルアミド、p-キシレンビスアクリルアミド、m-フェニルビスアクリルアミド、エチレンジアミンビスアクリルアミド、ヘキサメチレンジアミンビスアクリルアミド等で置換してもよい。

【0038】このような単量体の配合量は、ブロック共重合体100重量部に対して、0.01~50重量部、好ましくは0.05~30重量部である。

【0039】(添加剤) 本発明の感光性組成物には、ハイドロキノンおよびその誘導体等の光重合を妨げない重合禁止剤、分散剤、可塑剤、消泡剤、染料および顔料等の光重合を妨げない着色料等の添加剤を必要に応じて適宜併用することができる。また貯蔵安定性を向上させる目的で公知の熱重合防止剤あるいは貯蔵安定剤を含有してもよい。

【0040】(感光性組成物の調製) 本発明の感光性組成物は、前記の成分を混合することにより調製することができる。組成物の形態としては水溶液であるのが好ましいが、エチルアルコール、多価アルコール等のアルコール類と水との混合溶液に調製してもよい。

【0041】このような感光性組成物は、スピンコーティング、ディップコーティング、ロールコーティング、



バーコーティングなどの公知の方法を用いて、鉄合金、銅合金、ガラス板などの各種基板上に塗布し乾燥して感光層を形成する。また、プラスチックフィルムなどの表面に塗布して乾燥することにより、いわゆるドライフィルムレジストとしてもよい。

【0042】(露光—現像) 本発明の感光性樹脂組成物を用いて画像形成を行うには、形成した感光層上にフォトマスクを介して、例えばキセノンランプ、超高圧水銀ランプ、ハロゲンランプ等の光照射を行って光重合を行った後、水を用いて現像を行い画像を得る。このようにして得られたレジスト膜を硬膜液に漬浸処理し、水洗後、ポストバークにより更に硬化させ耐久性に優れた硬化物とする。

【0043】

【実施例】 つぎに本発明を実施例にもとづきさらに具体的に説明する。なお以下「部」および「%」は特に断らない限り「重量部」および「重量%」をそれぞれ意味する。

【0044】 [実施例1]

(PVA系ブロック共重合体の調製) 還流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素吹き込み口、攪拌機を備えた2リットルガラス製容器に、末端にメルカプト基を有するPVA(M-ポリマー、(株)クラレ製：重合度510、けん化度98.2モル%、 $[HS] = 1.02 \times 10^{-4} \text{ eq/g}$ ) 100部及び蒸留水900部を仕込んだ。反応容器の窒素吹き込み口より窒素を導入しながら煮沸溶解した後、窒素を導入したまま室温まで冷却し、1N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>でpHを3に調整した。次いでアクリル酸モノマー47部を加えて均一化し、さらに窒素置換を行った後70℃に昇温し開始剤を加えて重合を行った。開始剤の添加は、蒸留水35部に臭素酸カリウム2.3部を溶解した水溶液を攪拌下70℃にて滴下ロートより3時間かけて行った。ついで反応液を室温まで冷却し、PVA-ポリ(アクリル酸)ブロック共重合体水溶液を得た。得られたブロック共重合体の赤外吸収スペクトルを図1に示す。測定は重合体をイソプロピルアルコールで十分に洗浄し減圧乾燥した後、再度水溶液としフィルム状にして行った。

【0045】(メタクリル酸グリシジルの付加) 得られたブロック共重合体をpH4.0に調整し、メタクリル酸グリシジル92部、反応触媒としてトリフェニルベンゾニウムクロライド1.5部、重合禁止剤として4-tert-ブチルピロカテコール5.7部を添加し、80℃で6時間反応を行い、メタクリル酸グリシジルの付加したブロック共重合体水溶液を得た。該ブロック共重合体水溶液は淡黄色の透明液であり、pHは5.2、25℃における粘度は300mPa・sであった。前記と同様にして

得られた、このブロック共重合体の赤外吸収スペクトルを図2に示す。

【0046】(感光レジスト膜の作製) つぎに、得られたブロック共重合体(15%水溶液)67部に、蒸留水16.4部、4,4-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン0.02部、ベンジル0.03部及びエチルアルコール16.7部を加えて感光液を調製した。この感光液を脱脂、防錆処理を施した42アロイ板(鉄-Ni合金)にスピンコーターを用いて塗布し、70℃にて10分間乾燥して感光板を得た。感光層の厚さは7μmであった。

【0047】(露光—現像) 得られた感光板を真空圧着の上、解像カテストマスク及び感度測定用マスク(富士ステップガイドP、濃度域2.15~0.15 15段階)を用いて、メタルハライドランプにより30ミリジュール/cm<sup>2</sup>の露光を行った。ついで、水道水を用い15秒間のスプレー水現像を行い種々の評価に供した。結果を表1に示す。

【0048】 [実施例2~5] PVA系ブロック共重合体の製造及びこれに対するメタクリル酸グリシジルの付加を後記表1に示す成分組成及び反応条件により行った以外は、実施例1と同様にして、メタクリル酸グリシジルの付加したPVA系ブロック共重合体を製造した。得られた共重合体の水溶液の性状を表1に併せ示す。さらに、このブロック共重合体を用いて実施例1と同様にして感光液を調製した後感光板を得、さらに現像を行って種々の評価に供した。結果を表1に示す。

【0049】 [比較例1] 実施例1にて用いたブロック共重合体をPVA-105((株)クラレ製、重合度500、けん化度98.5モル%)に変更して同様に感光レジスト膜の調製を試みたがレジストは得ることができなかった。

【0050】 [比較例2] PVA-205((株)クラレ製、重合度500、けん化度88.0モル%)15部を蒸留水85部に加温溶解しPVA溶液を調製した。次いで冷却後、重クロム酸アンモン0.75部を調製PVA溶液に添加し溶解した後濾過して感光液とした。42アロイ板(鉄-Ni合金)を実施例1と同様にして前処理を行い感光液を塗布して乾燥した後、30ミリジュール/cm<sup>2</sup>の露光を行った。しかる後、15秒間水道水で現像を行ったが、画像はできず全面流れた。

【0051】 [比較例3] 比較例2の露光を240ミリジュール/cm<sup>2</sup>で行った以外は、同様にして感光レジスト膜を得た。また実施例と同様の評価を行った。結果を表1に示す。

【0052】

【表1】



	実 施 例					比較例
	1	2	3	4	5	3
(ブロック共重合)						
末端メルカプト基含有PVA(部)	100	100	100	100	100	
蒸留水(部)	935	935	935	935	935	
アクリル酸(部)	47	40	59	40	40	
アクリルアミド(部)	—	30	—	—	—	
ダイアセトンアクリルアミド(部)	—	—	21	—	—	
過硫酸アンモニウム(部)	—	—	—	0.4	—	
臭素酸カリウム(部)	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	
(付加反応)						
メタクリル酸グリシジル(部)	92	80	117	96	96	
トリエチルベンジルアンモニウムクロライド(部)	1.5	1.3	1.9	1.4	1.4	
ブチルカテコール(部)	5.7	5.7	5.7	3.0	3.0	
反応温度(℃)	80	80	80	80	80	
反応時間(h)	6	6	6	6	6	
(反応液)						
反応液の外観	淡黄色透明液	淡黄濁液	淡黄濁液	黄色透明液	淡黄色透明液	
反応液のpH	5.2	4.7	5.3	5.0	5.1	
反応液の粘度(mPa·s)	300	247	190	58	56	
(結果)						
レジスト膜のタック性	無し	無し	無し	無し	無し	無し
現像性	○	○	○	○	○	○
感度(ステップガイドによる)	4段	4段	4段	4段	4段	3段
解像度(μ)	4	6	4	6	6	25
硬膜時の接着性	○	○	○	○	○	○
レジストの耐食性	○	○	○	○	○	○
膜厚(μ)	7	7	7	7	7	7

注) 反応液の粘度: B型粘度計、25℃

なお、各実施例、比較例にて得られた感光性樹脂膜の評価はつぎのようにして行った。

#### 【0053】現像性

露光後の感光板に水シャワー(1kg/cm<sup>2</sup>)を用いて非画部を洗い出し、金属基板が現れるまでの時間を測定し下記の基準で現像性を評価した。

【0054】○: 30秒以内、△: 30秒を越え120秒以内、×: 120秒超

#### 感度

現像にあたり、段階的な半透明の濃度差をつけたマスクを介して一定量の光を感光性樹脂膜に照射し、その何段階の光で硬化したかを見るステップガイド法により感度を評価した。この半透明のマスクは濃度0.15~2.15であり、濃度0.15毎に15段階まで順次濃度差があり、1段の場合は0段より1.4倍、2段の場合は0段より2.0倍の感度を示す。この段数が高いほど感度は高く、通常2段以上がレジストとして実用に供し得る。

#### 【0055】硬膜時の接着性

感光板を現像し得られた画像を硬膜液(モリブデン酸ア

ンモン5%、リン酸5%および精製水90%、液温10~30℃)中、1分間のバット浸漬を行った。レジスト膜が基板上より剥離しないかを目視観察し、その接着性を評価した。

【0056】○: 良、△: 一部剥離、×: 剥離

#### 解像度

前記「硬膜時の接着性」評価の条件にて硬膜処理を行った。ついで処理したレジスト画像を水洗し、乾燥を行った。イメデジα-II型(東邦電子工業(株)製)を用いてその画像の顕微鏡像(2000倍)をモニターに写し、線幅を測定した。得られた値が小さいほど解像度が高い。

#### 【0057】レジストの耐食性

前記と同様の硬膜処理後、ポストバーク(90℃、5分間)を行い、レジストが完全硬化したテスト板(42アロイテスト板: 鉄-ニッケル合金)を得た。これを48Be'塩化鉄液専用エッチングマシンにて50℃、6分間のエッチングを行い、レジストの耐食性等の感光液特性を調べた。

【0058】○: 良、△: 一部不良、×: 不良

さらに、ステンレス304、銅合金MF202(三菱伸

鋼(株)製)、K L F 1 2 5 (神戸製鋼(株)製)の金属を用いたレジストの耐食性試験も同様の結果であった。

【0059】前記のとおり、本発明の水溶性感光性組成物は、合金やガラス基板等への密着性が高く、水を用いて現像が可能であり、感光性に優れ良好な画像形成性を示す感光レジストが提供される。感光性レジストの最大解像度は $4\mu$ であり満足できるものであった。

【0060】

【発明の効果】本発明の水溶性感光性組成物は、合金やガラス基板等への密着性が高く、水を用いて現像が可能

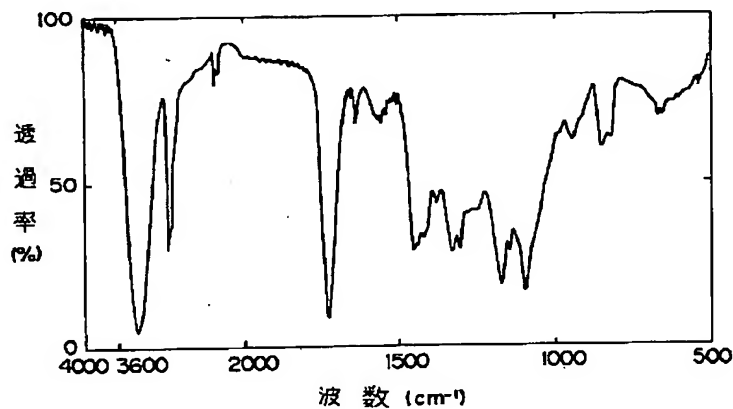
であり、感光性に優れ良好な画像形成性を示し、機械的強度にも優れているため、フォトレジストのみならず微細な構造が必要とされる製品の材料および保護膜等としても有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1にて得られたPVA系ブロック共重合体の赤外吸収スペクトルである。

【図2】 実施例1にて得られたメタクリル酸グリシジルを付加したPVA系ブロック共重合体の赤外吸収スペクトルである。

【図1】



【図2】

